

■教育論文■

## 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (5)

加部義夫<sup>1,2</sup>

### Organometallic Chemistry Based on Reaction Types and Anecdotes of Discoveries (5)

Yoshio Kabe<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

<sup>2</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: kabe@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** Organic compounds containing carbon-metal bonds are called organometallic compounds. Such compounds have been known and studied since the 19 century and have been widely used for synthetic transformation in modern organic chemistry. Their many educational benefits could result in the use of reaction types and discoveries in undergraduate and graduate classes in organic and organometallic chemistry. The repeating growth reaction of alkylaluminum with ethylene was discovered by Ziegler. An anomalous result was obtained on one occasion. Instead of converting ethylene into a mixture of ethylene oligomer, its dimer, i.e., 1-butene, was almost the only product. The promoter for this unexpected reaction was eventually found to be a trace of nickel salts, which was accidentally mixed into the reaction due to the use of an uncleaned metal autoclave after a hydrogenation experiment (Nickel effect). Since nickel salt could have such a marked influence on the course of ethylene with alkylaluminium, curiosity was aroused about the influence of transition metal salts. Ziegler and his group finally found that salt of Ti markedly accelerated the growth reaction, leading to the deposition of polyethylene. Natta found sterically controlled polypropylene with  $R_3Al/TiCl_3$  instead of  $R_3Al/TiCl_4$ . Furthermore, he also found the polymerization of cyclic olefins with  $R_3Al/MoCl_6$  or  $WCl_6$ , but he misunderstood the reaction mechanism. Subsequent chemists disclosed the correct reaction mechanism : olefin metathesis of a carbene intermediate. A similar mechanism is applied as a Ziegler-Natta polymerization alternative to the insertion mechanism of transition alkylmetals. This Ziegler-Natta catalysts ( $R_3Al-TiCl_3/TiCl_4$ ) open the reaction types of transmetalation between typical elements/metals and transition metals, which develops into a modern Ni- and Pd-catalyzed cross-coupling reaction. The Ziegler-Natta catalyst reaction of butadiene and acetylene produced rubber as well as conduction polymer.

**Keywords:** transition metal compounds, metal alkyls, polymerization, metathesis

### はじめに

前回、遷移金属の化学に入り冒頭で、遷移金属の化学は、1930年ー1960年にかけてドイツで開発された以下の3つの工業的プロセスとしての均一触媒反応にその起源があることを紹介した。

- (1) オキソ反応、Reppé 反応に代表されるカルボニル化反応 (1930-1940 年)
- (2) Ziegler-Natta 触媒重合 (1950 年代)
- (3) Wacker 法 (1956 年)

今回は遷移金属アルキル錯体の化学と Ziegler-Natta 触媒の発見、さらに  $\pi$  結合 (オレフィン) メタセシス反応について解説する。

### 遷移金属アルキル錯体

遷移金属アルキル錯体は  $\beta$  位さらに  $\alpha$  位に水素があると脱離反応を容易に起こし安定に単離できない。そのため少なくとも  $\beta$  水素に水素がなければ安

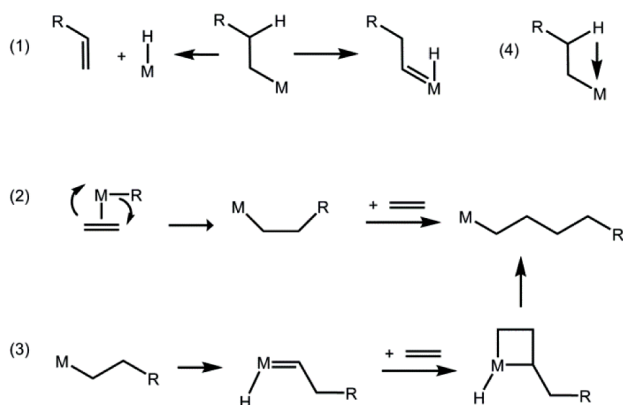
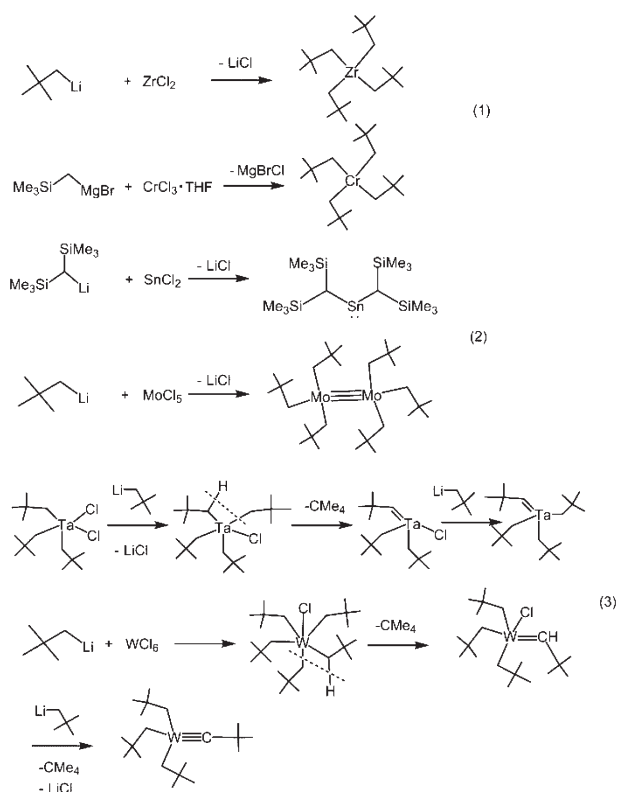


図 1. 遷移金属アルキル錯体の反応. (1)  $\beta$  水素脱離 (左) と  $\alpha$  水素脱離 (右). (2) オレフィン重合の Cosse 機構. (3) オレフィン重合のメタセシス機構. (4) Agostic 相互作用.

定に単離できる (図 1 (1)). 遷移金属アルキル錯体はこの原理に基づいて、メタロセン発見後、大きく三つに発展した。一つは Lappert らによりネオペンチル基 ( $t\text{BuCH}_2$ ) やトリメチルシリルメチル基 ( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ) を有するアルキル錯体を  $\beta$  水素を有していないため安定に合成できることが示され、ホモレプティック (homoleptic) 遷移金属アルキル錯体として多くの錯体が合成された (式 1)<sup>1)</sup>。そして二つ目には典型金属元素でも遷移金属でも、これらの嵩高いアルキル基のために、たとえば 14 族 2 価種<sup>1)</sup> 金属-金属多重結合化合物の低配位化合物<sup>2, 3)</sup> が合成単離されてきた (式 2)。三つ目としては Schrock ら



により新しい遷移金属アルキルカルベン、カルビン錯体の合成が可能になった (式 3)<sup>4)</sup>。Schrock 型カルベン錯体の生成機構は見ると、 $\sigma$  結合メタセシスに分類できる反応を経由していることがわかる (式 3 中の破線)。すなわち Ta などの前周期の d 電子のない金属において、金属-炭素  $\sigma$  結合と炭素-水素  $\sigma$  結合の組み換えが起き、ネオペンタンが副生している。このタイプの反応については、この連載の最後の方で解説する。

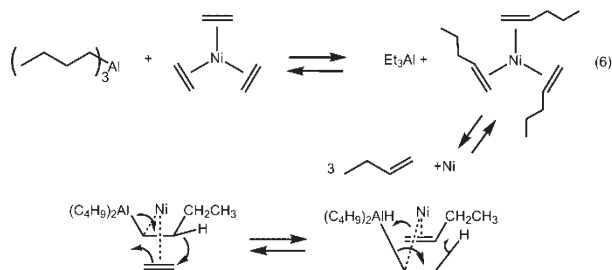
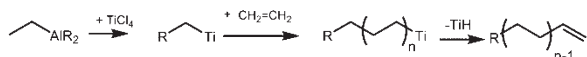
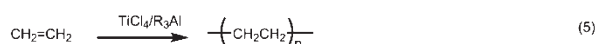
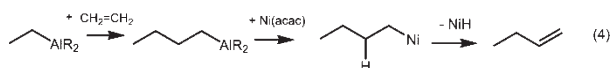
## オレフィン重合 (1)

1954 年アルキルリチウムを合成しヒドロ (カルボ) アルミニウム化反応を発見した Ziegler がまたもや世紀の発見をする。Ziegler-Natta (低圧エチレン重合) 法を見出したことである。第一次世界大戦で敗戦国となったドイツは石炭を工業原料として CO とアセチレンから合成石油や合成ゴムを製造した。そして第二次世界大戦中とその戦後にかけて、石炭から石油へのエネルギー転換がはじまった。戦勝国アメリカは石油を国内で生産するばかりでなく中東の油田を開発し、世界に石油を供給してきた。石油ははじめ灯油として利用されたが、アメリカで自動車大量生産されるに及んでガソリンとしての需要が伸び低沸点留分のガソリンを得るために、石油の熱分解や改質が検討された。そのときに生成する分解ガス (エチレン、プロピレン) などの用途開発が求められていた。一方両大戦間、ドイツの Staudinger は「今まで正体不明であった一連の物質に特有のコロイド性、弾性 (ゴム)、繊維性 (セルロース) はすべて巨大分子が原因である (高分子説)」と提唱した<sup>5)</sup>。これに対してドイツのそうそうたる化学者たちは猛反対した。一方高分子の有用性を早くから認識していた化学工業は高分子説を支持した<sup>6-9)</sup>。1935 年イギリス ICI 社は Al のところで述べた<sup>10)</sup>、高圧法ポリエチレン製造に成功し、ドイツの IG 社 (戦時中、Hochest、Bayer、BASF が統合) がポリスチレン、ポリ塩化ビニルの製造、アメリカ Dupont 社の Carothers がナイロン 66 を発明し、高分子化学を確立させた<sup>11-17)</sup>。

1927 年、当時まだ高分子説が提唱されて間もないころ、アメリカの Dupont 社の研究陣が天然ゴム、綿、セルロースの高分子の構造式が書かれた黒板を背景に撮った写真が残っており、いかに早くから化学工業で高分子を注目していたかがわかる<sup>18)</sup>。

戦中、Ziegler は「私は石炭のことは何も知らないし、石炭の研究をしたいとも思わない」といって第三代 Kaiser Wilhelm 研究所の所長の就任要請を断った。しかし余人に変えがたく、好きなことは何をやっ

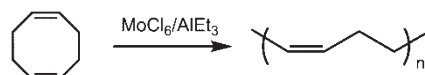
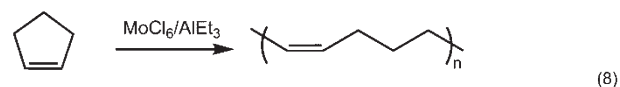
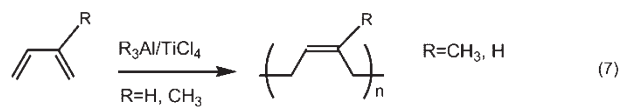
てもよいという条件で 45 歳で所長に就任し、エチレンに対するアルカリ金属の付加反応の研究を続けた<sup>19)</sup>。Ziegler のこのオレフィンへの金属付加の研究は、石炭から石油へのエネルギー転換とタイミングが一致した。すでに Al の研究で見出されたアルキルアルミニウムを用いるオリゴメリゼーションの反応<sup>11)</sup>を実験していた助手の Holzkamp がオリゴマーがまったく得られず、1-ブテンが生成すると報告した。直ちにその原因が追求された(式 4)<sup>19-28)</sup>。彼が実験に用いたオートクレーブはその前、接触還元に使われていた。そのため接触還元を用いた Ni 触媒が微量混入していたのである。実際に Ni 金属塩を添加すると 1-ブテンが生成した。Ni としては Raney Ni などの還元された Ni でも  $\text{NiCl}_2$  のような塩でもよい。後者は  $\text{AlEt}_3$  によって還元され、結局 Ni 金属そのものを用いるのと同じであった。



これはその後“ニッケル効果”と呼ばれることになる。Ziegler は Ni と同様な作用を示す金属あるいはその化合物が他にもあるのではないかと周期表にのっているすべて遷移金属を添加する実験を助手の Brecl に徹底的に行わせた。Co、Pt、Fe、Cu、Ag、Au と片っ端から試していったが、たいした効果はなかった。ところが周期表の左の方へ行ったら Zr のアセチルアセテートを使ってみたら、まったく別の結果が得られた。オートクレーブを開けてみたらポリエチレンの白色固体が一杯つまっていたのである。1953 年 10 月 26 日のことである。その後さらに添加する遷移金属化合物を変えて実験を続け、最もよく効くのが、Ti 化合物であり、常温常圧でもエチレンが重合することがわかった (式 5)。Ni 効果について Ziegler の弟子の Wilke が、ニッケルエチレン錯体 (裸のニッケル) とトリブチルアルミニウムの反応で 1-ブテン

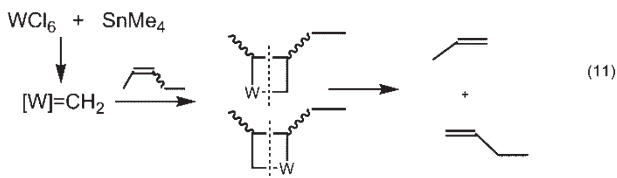
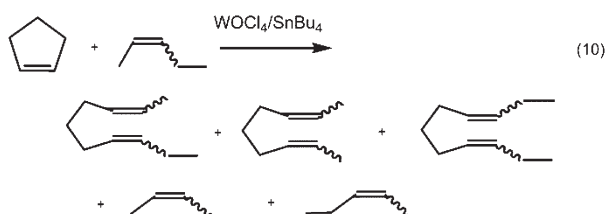
が生成する反応を見出し、ニッケル効果を明らかにするモデル反応とした(式6)。その反応のメカニズムはNi金属の配位子まわりにて1段階で起きる電子環状反応と考えられた(式6)<sup>29, 30)</sup>。これに対してEisch (Gilmannの弟子で、Wilkeのポストドク)は通常のβ水素脱離でNiH中間体が関与する多段階の反応を提案している(式4)<sup>31)</sup>。この二つの機構には細かい点には違いがあるものの、どちらも典型金属(Al)と遷移金属(Ni)の間で起きるトランスメタル化反応である。このタイプの反応は後年、NiおよびPd-クロスカップリング反応へと展開される。Zieglerが触媒を発見後、イタリアのモンチカッチーニ社の顧問をしていたNattaは、会社がZieglerの研究所とライセンス契約をしているので、Zielerの発見をいち早く入手し、翌年3月にR<sub>3</sub>Al/TiCl<sub>4</sub>でうまく重合しないプロピレンをR<sub>3</sub>Al/TiCl<sub>3</sub>で立体規則的に重合することを見出した。ZieglerとNattaはこの新しい触媒の発見に対して1963年ノーベル化学賞が授与された。

Ziegler-Natta 触媒は、ICI 社の高圧法に較べて、容易であるために世界各地の企業で実施された。こうした研究のブームの中で、アメリカの Goodrich 社の研究所は Ziegler-Natta 触媒を使ってエチレンと他のモノマーの共重合の研究を行った。その結果イソブレンを共重合モノマーとして用いたときに、たまたまゴム状物質が得られその分子構造が天然ゴムと同一のシス-1,4-結合を 98%もつポリイソブレンであることを発見し、天然ゴムに近い合成ゴムの製造に成功したとして 1954 年 12 月に公表した。翌年にイギリスの Goodyear 社も独立に Ziegler-Natta 触媒によるシス-1,4-ポリイソブレンの重合に成功した。またブタジエンからは Ziegler-Natta 触媒ではブタジエンのシス-1,4-結合重合は 50-60% しかならず、トランス-1,4-結合が生成し易いが、世界各地で触媒の改良が検討され、シス-1,4-ポリブタジエンの製造法も確立され、合成ゴム工業が石油化学工業の一翼として発展した (式 7) <sup>32)</sup>。



## π 結合メタセス反応 (1)

Ziegler のエチレン低圧重合触媒の発見は、プロピレンの立体規則性重合以外にもうひとつの波及効果として、シクロブテンやシクロペンテンなどの環状オレフィンの重合の研究がある。Natta がシクロペンテンを Ziegler 触媒では重合しないのを、 $\text{Et}_3\text{Al}/\text{MoCl}_6, \text{WCl}_6$  触媒で反応させると重合することを見出した (式 8) <sup>24, 33)</sup>。しかし不思議なことに、生成したポリマーには二重結合が残っていることに気がついた。Natta らは環状オレフィンのひずみのためにアリル位で切れて重合すると説明した (式 8)。ここで Goodyear tire & rubber 社の Calderon は上記の触媒では歪のないシクロオクタジエンも重合することから、Natta の説明はおかしいと考えた。そこで彼はひずみの全くない鎖状の 2-ペンテンを  $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  触媒で反応させたところ、今日で言うところの



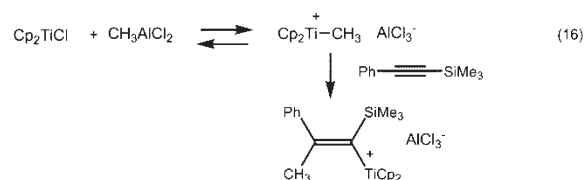
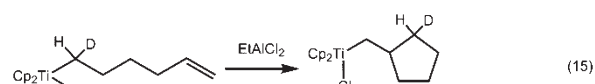
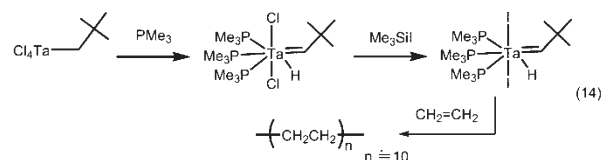
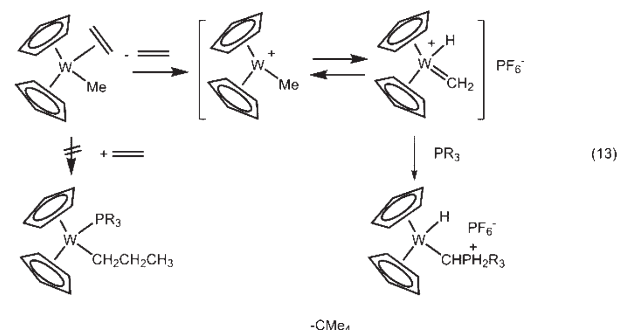
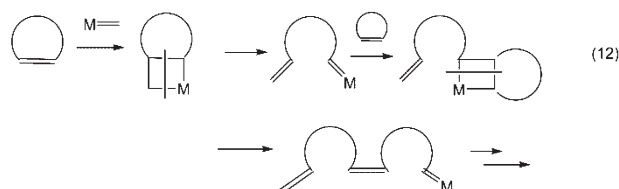
ろのメタセシス反応を発見し、オレフィンメタセシスと命名した (式 9) <sup>34)</sup>。一方 Chauvin はシクロペンテンと 2-ペンテン (1:1) を  $\text{WOCl}_4/\text{SnBu}_4$  または  $\text{AlEt}_3$  触媒で反応させるとすべてのメタセシス生成物を確認した (式 10) <sup>35)</sup>。さらに触媒を  $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$  にかえて内部オレフィンである 2-ペンテンと反応させると、末端オレフィンが生成することから明らかに  $\text{W}=\text{CH}_2$  カルベンとメタラシクロブタン中間体からなるカルベン機構を提唱した (式 11)。以上の Calduran と Chauvin の研究からシクロペンテンおよびシクロオクタジエンの重合は開環メタセシス重合 (ROMP) であると理解できる (式 12)。

Ziegler-Natta 触媒重合の反応機構として、アルキルチタン中間体へつぎつぎとオレフィンが挿入する Cosse メカニズムが提唱されてきているが <sup>36)</sup>、決め手になる証拠が不足しているために、1980 年代に数

多くの議論がなされた (図 1 (2) Cosse 機構)。

たとえばイギリスの Green らはタングステノセンメチルエチレン錯体にホスフィン加えると、エチレンは  $\text{W}-\text{CH}_3$  への挿入が起らず、ヒドリドカルベン中間体を経由して付加体を生成することを見出した。中間体のヒドリドカルベン  $\text{W}-\text{CH}_3$  の  $\alpha$  水素脱離で生成し、この中間体をオレフィン重合反応に拡張してメタセシス機構を提唱した (図 1 (3) メタセシス機構) <sup>37, 38)</sup>。

Ta のカルベン錯体を合成した Dupont 社の Schrock は MIT に移り、Ta カルベン錯体とオレフィンの反応を研究した。そうした中、Schrock も還元条件下で  $\text{Ta}-\text{CH}_2\text{tBu}$  錯体に  $\text{PMe}_3$  を作用することで、ヒドリドカルベン錯体を単離し、この錯体がエチレンをオリゴマー化するすることを見出し Green の提唱したメタセシス機構に実験的根拠を与えた (式

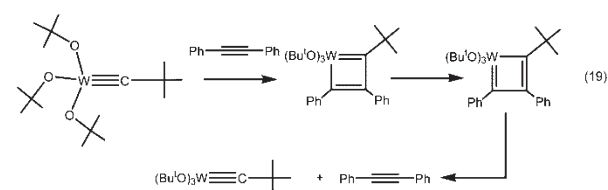
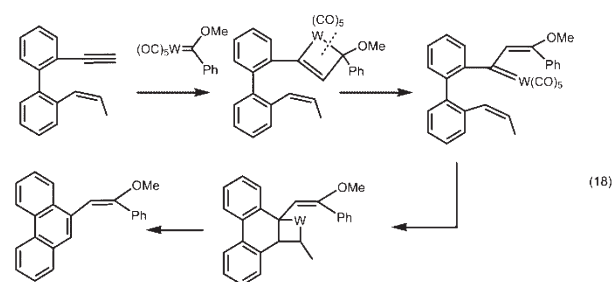
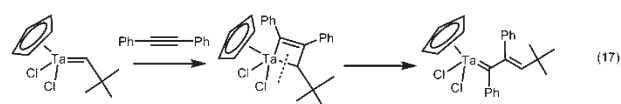




14、メタセシス機構)<sup>37, 39)</sup>。一方  $\text{Cp}_2\text{TiRCl-AlRCl}_2$  系の触媒が分子内オレフィンや分子内アセチレンと反応してカルボメタル化生成物を与えることが、Grubbs や Eisch らにより報告された (式 15、16)<sup>37)</sup>。

特に Grubbs は  $\text{Ti-CDH}$  錯体の分子内カルボメタル化の同位体効果 (式 15) や  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl-EtAlCl}_2$  への  $\text{C}_2\text{H}_4$  および、 $\text{C}_2\text{D}_4$  の重合成長速度への同位体効果が  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.0$  であることからメタセシス機構を否定した。その後 Green らは Brookhardt らと分子内の C-H 結合の水素が金属と至近距離にある agostic Ti 錯体を単離し、3つ目の重合機構としてこの agostic 錯体によりエチレン挿入が加速される機構を提唱した (図 1 (4))<sup>40)</sup>。現在までのところ Ziegler-Natta 触媒により  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  は異なっており、後に登場する Kaminsky 触媒や希土類メタロセン触媒は  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.3$  と大きく、3番目の機構を支持する結果となっている<sup>41)</sup>。

アセチレン類も Ziegler 型触媒で重合する。白川らにより  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4/\text{Et}_3\text{Al}$  触媒でアセチレンを直接ポリアセチレンフィルムにする方法が発見され<sup>42)</sup>、置換アセチレンについても、 $\text{WCl}_6/\text{MoCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$  などの触媒で重合することが増田らにより報告されている<sup>43)</sup>。アセチレンの重合はアセチレンガスを Ziegler 触媒に通気することで合成されるが、その生成する不溶性のポリアセチレンの取り扱いに世界中の研究者が困難をかかえていた。白川の学生があるとき間違っ、Ziegler 触媒の量を通常の千倍も高い濃度で調整し、そこへアセチレンガスを通気したところ、触媒溶液の表面から重合が開始され、ポリアセチレンフィルムが生成した。そのフィルムの IR 透過電顕写真により、シス異性体は低温でトランス体より多く生成し、フィブリル状の高分子であることが明らかにされた。その後白川らは McDiarmid と Heager らと共同研究し、ポリアセチレンの  $\text{Br}_2$  と  $\text{I}_2$  ドープではじめて導電性ポリマーを合成することに成功した<sup>44, 45)</sup>。この導電性ポリマーの合成をした白



川、MacDiarmid、Heager らに 2000 年のノーベル化学賞が授与された。

このアセチレン重合に対しても、オレフィン重合と同様に挿入機構と Katz らによりメタセシス機構の 2つが提案されている (図 2 (1) (2))<sup>46)</sup>。メタセシス機構にはカルベン錯体にアセチレンが付加後、一度メタラシクロブテン中間体が生成し、その開裂でカルベン錯体を再生する。現在ではエンインメタセシスと呼ばれる反応である。当時 Schrock らは Ta カルベン錯体、Katz らはエンイン基質として W カルベン錯体の反応をモデル反応として確かめている (式 17、18)<sup>39, 46)</sup>。さらに Katz らは白川らの  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4/\text{Et}_3\text{Al}$  触媒を用いて  $\text{H}^{13}\text{C}^{13}\text{CH}$  と  $\text{H}^{12}\text{C}^{12}\text{CH}$  (4:96) を共重合させたポリマーの固体 NMR を測定した。 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  カップリングによるサテライトピークが C-C 結合長を 1.37 Å と仮定して計算で求めたスペクトルと一致することから、ポリアセチレンは挿入機構で生成した構造と一致することを示した。さらに Ph 置換アセチレンについては触媒が  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4/\text{Et}_3\text{Al}$  のときは 91% (1.36 Å)、9% (1.48 Å) で  $\text{MoCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$  のときは 88.7% (1.48 Å) で 12% (1.36 Å) で触媒により挿入機構とメタセシス機構の両方で進むことが明らかにされた (図 2 (1)(2)) (図中の \* 印)<sup>46)</sup>。当時、均一触媒を用いるアルキンメタセシスの研究は少なく Schrock は以前合成した W のカルバイン錯体を用いたアセチレンの低分子のアルキンメタセシスを報告した (式 19)<sup>39, 47)</sup>。その反応の中間体のメタラシクロブタンジエンも単離しアルキンメタセシス触媒になることを確かめている。

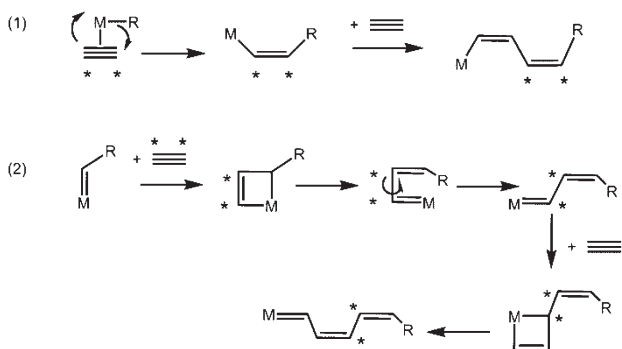


図 2. アセチレン重合の (1) 挿入機構と (2) メタセシス機構。  
\* 印は  $^{13}\text{C}$  ラベル炭素。

## おわりに

前回から後半の遷移金属の化学に入り、 $\beta$ 水素がない遷移金属アルキル錯体は安定に単離できることを示した。Ziegler-Natta 触媒はアルキルアルミニウムのエチレンへの付加によるオリゴマー生成反応について、Ni の添加効果 (Ni 効果) の原因を追究することで見出された。反応は Ti とアルキルアルミニウムのトランスメタル化反応で生成する遷移金属アルキル錯体が中間体である。このタイプのトランスメタル化反応は後年、Ni- および Pd- 触媒クロスカップリング反応に発展する。環状オレフィンの Ziegler-Natta 重合を反応機構についての疑問からメタセシス反応が見出され、ブタジエンとアセチレンの Ziegler-Natta 重合は合成ゴムと伝導性ポリマーの発見に繋がった。

## 文献

- Davidson PJ, Lappert MF and Pearce R (1974) Stable homoleptic metal alkyls. *Acc. Chem. Res.* **7**: 209-217.
- Cotton FA and Chisholm MH (1982) Bonds between metal atoms. A new mode of transition metal chemistry. *Chem. & Eng. News* **1982** (June): 40-54.
- Cotton FA (1983) Multiple metal-metal bonds. *J. Chem. Educ.* **60**: 713-720.
- Schrock RR (1983) Catalysis by transition metals: metal-carbon and triple bonds. *Science* **219**: 13-18.
- スタウディングー H [小林義朗訳] (1966) —研究回顧— 高分子化学への道—. 岩波書店, 東京.
- 高松秀樹 (1985) 高分子開発物語 (上). *化学* **40**: 87-92.
- 高松秀樹 (1985) 高分子開発物語 (中). *化学* **40**: 165-170.
- 高松秀樹 (1985) 高分子開発物語 (下). *化学* **40**: 254-259.
- 高松秀樹 (1992) 創造は天才だけのものか—模倣は創造への第一歩—. 化学同人, 東京.
- 加部義夫 (2017) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (2). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **29**: 267-270.
- 田中 穆 (1992) H. Staudinger の研究とドイツ高分子化学工業の誕生. *化学史研究* **19**: 172-187.
- 田中 穆 (1992) H. Staudinger の研究とドイツ高分子化学工業の誕生. *化学史研究* **19**: 247-261.
- 田中 穆 (1993) H. Staudinger の研究とドイツ高分子化学工業の誕生. *化学史研究* **20**: 243-258.
- 田中 穆 (1995) H. Staudinger の研究とドイツ高分子化学工業の誕生. *化学史研究* **23**: 1-14.
- 田中 穆 (1995) H. Staudinger の研究とドイツ高分子化学工業の誕生. *化学史研究* **23**: 147-166.
- Morawetz H (1985) *Polymers. The Origins and Growth of a Science*. John Wiley & Sons, New York.
- Carothers WH (1931) *Polymerization Chem. Rev.* **8**: 353-426.
- 三枝武夫 (1999) 研究開発物語 コア・コンピタンス 自社技術はこうして生まれた. *化学* **54**: 46-51.
- 大塚齊之助 (1959) オレフィン類の重合—Ziegler らの研究—. *化学の領域* **13**: 137-145.
- 熊田 誠 (1990) セレンディピティー. *化学* **48**: 844-849.
- Roberts RM [安藤喬志 訳] (1993) *Serendipity セレンディピティー—思いがけない発見・発明のドラマ—*. 化学同人, 東京.
- Ziegler K (1968) A forty Year's stroll through the realms of organometallic chemistry. *Advances in Organometallic Chem.* **6**: 1-17.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (4). *化学* **33**: 789.
- 辻 二郎 (1978) 有機金属化学ノート (5). *化学* **33**: 875.
- Eisch JJ (1983) Karl Ziegler Master advocate for the unity of pure and applied research. *J. Chem. Educ.* **60**: 1009-1014.
- Eisch JJ (2012) Fifty years of Ziegler-Natta polymerization: from serendipity to science. A personal account. *Organometallics* **31**: 4917-4932.
- 山本明夫 (1989) チーグラ—触媒の発見. *化学* **44**: 14-15.
- 山本明夫 (1993) チーグラ—とナッタ—二人の巨人, 栄光と葛藤. *高分子* **42**: 14-15.
- Fischer K, Jonas K, Misbach P, Stabba R and Wilk G. (1973) The "Nickel effect". *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**: 943-953.
- Wilk G (1984) Structure and reactivity of some transition metal complexes. *Pure & Appl. Chem.* **56**: 1635-1644.
- Eisch JJ, Ma X, Sigh M and Wilke G (1997) Aluminium-nickel intermediates in the Ziegler Nickel Effect: mechanistic support from catalyzed hydroalumination and carboalumination. *J. Organometallic Chem.* **527**: 301-304.
- 佐伯康治 (1992) 合成ゴムの技術とその工業. *化学史研究* **19**: 267-281.
- Natta G, Dall'asta G and Mazzanti G (1964) Stereospecific homopolymerization of cyclopentene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **3**: 723-729.
- Calderon N, Chen HY and Scott KW (1967) Olefin metathesis-A novel reaction for skeleton transforamtion of unsaturated hydrocarbons. *Teteraghedron Lett.* **1967**(34) 3327-3229.
- Chauvin Y (2006) Olefin metathesis: the early days (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**: 3741-3747.
- Cossee P. (1960) On the reaction mechanism of ethylene polymerization with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. 1960(17) *Tetrahedron Lett.* **17**: 12-16.
- 磯辺 清 (1986) カルベンおよびカルバインを含む触媒反応 錯体触媒化学の進歩. *化学の増刊* **109**: 135-144.
- 伊藤健児 (1985) グリーン (M. L. H. Green) 遷移金属による C-H 活性化—オルガノメタリックス—発展がめざましい有機合成の新分野. *化学増刊* **105**: 87-94.
- Schrock RR (1983) Catalysis by transition metals: metal-carbon double and triple bonds. *Science* **219**: 13-18.
- Brookhardt M and Green MLH (1983) **219**:13-18. Carbon-hydrogen-trasition metal bonds *J. Organometallic Chem.* **250**: 395-408.
- Grubbs RH and Coates GW (1996)  $\alpha$ -Agostic interaction and olefin insertion in metallocene polymerization catalysts. *Acc. Chem. Res.* **29**: 85-93.
- Sirakawa H (2001) The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**: 2574-2580.
- Matsuda T and Higashimura T (1984) Synthesis of high polymers from substituted acetylenes: exploitation of molybdenum- and tungsten-based catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **17**: 51-56.
- MacDiarmid AG (2001) "Syntjetic metals" : A novel role

for organic polymers (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**: 2581-2590.

- 45) Heager AJ (2001) Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**: 2591-2611.
- 46) Kats TJ (2005) Olefin metatheses and related reactions

initiated by carbene derivatives of metals in lower oxidation state. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**: 3010-3019.

- 47) Schrock RR (1986) High-oxidation-state molybdenum and tungsten alkylidene complexes. *Acc. Chem. Res.* **19**: 342-348.